



University of Lille1
Science and Technology
Doctoral School of Science of Matter,
Radiation and Environment (SMRE)
Field: Optics and lasers, physical chemistry, atmosphere



University of Szeged
Faculty of Science and Informatics
Doctoral School of Chemistry

Oxigéntartalmú szerves molekulák légkörkémi- ai kinetikája és fotokémiája

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Szabó Emese

Témavezetők: Prof. Dóbé Sándor
Dr. Christa Fittschen



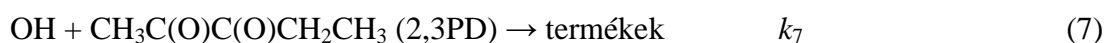
**LILLE, SZEGED
2011**

1. Bevezetés

Az oxigéntartalmú illékony szerves anyagok (OVOC) fontos összetevői a légkörnek. Ilyen molekulák pl. az alifás alkoholok, aldehidek, ketonok és a szerves savak. A szabad troposzférában az OVOC összetevők összkoncentrációja nagyobb, mint a nem-metán szénhidrogéneké, OH-gyökkel való reaktivitásuk összességében összemérhető a metánéval, annak ellenére, hogy a metán sokkal nagyobb koncentrációban van jelen a légkörben. Az OVOC molekulák lebomlása a légkörben OH-gyökkel végbemenő reakciójuk útján történik és abban az esetben, ha a molekula fotokémiaailag aktív, fotolízissel is végbemehet. Az oxigéntartalmú szerves anyagok fotooxidatív lebomlása során szabadgyökök is keletkeznek, amelyek alapvetően meghatározzák a légkör oxidációs kapacitását, a nitrogén oxidok átalakulását, valamint az OH-gyök és az ózon koncentrációját a troposzférában. Az ózon a harmadik legfontosabb üvegházhatású gáz a légkörben, ez az egyik egészségkárosító komponense a városi szmognak, és így kapcsolatban van olyan súlyos környezeti problémákkal, mint a világméretű felmelegedés illetve a levegő minőségének romlása. A légköri OVOC anyagok, mind természetes forrásokból, mind az emberi tevékenységek révén bejutnak a légkörbe (növényi kibocsátás, ipar, közlekedés) valamint jelentős részben a szénhidrogének oxidációjából is keletkeznek.

A kutatásaim tárgyául választott szerves anyagok mindegyike tartalmaz karbonil, C=O csoportot. A karbonil csoport jelenléte jelentősen befolyásolja a molekula reaktivitását, azt csökkenti, de időnként megnövekedett reaktivitásra is vezethet a molekula OH-gyökkel való reakciójában. Ez a hatás a karbonil csoport helyzetétől és a molekula egyéb szubsztituenseitől függ. Sok karbonil molekula jellemzője, hogy fotokémiaailag aktívak, ezáltal fotokémiai változáson mennek keresztül még viszonylag hosszú hullámhosszaknál is, akár még az aktinikus tartományban is ($\lambda > 290$ nm).

PhD munkámban a következő reakciók vizsgálatát végeztem el:





Kutatásaim során sebességi állandókat, k_1 - k_5 és k_7 , fotobomlási kvantumhatásfokokat $\Phi_{2,3\text{PD}}$, és fotolízis sebességi állandókat, $J_{2,3\text{PD}}$ és J_{GA} , határoztam meg. A 2,3PD abszorpció keresztmetszeteit, $\sigma_{2,3\text{PD}}$, a hullámhossz függvényében (λ) szintén meghatároztam. Az OH-reakciók sebességi állandóinak meghatározása lehetővé tette molekulaszervezet-reaktivitás kapcsolatok megadását. A tanulmányozott OVOC molekulák OH-reakcióra vonatkozó légköri élettartamára becsléseket adtam meg. A meghatározott fotokémiai paraméterek betekintést nyújtottak a karbonil molekulák fotokémia sajátásaiba, továbbá lehetővé tették a tanulmányozott fotokémialig aktív szerves anyagok légköri fotolízis élettartamának megadását. A meghatározott reakciókinetikai és fotokémiai adatok felhasználhatók bemenő paraméterekként a légkörkémi modelszámításokban.

PhD kutatásaimat egy francia-magyar közös doktori egyezmény keretein belül, “Agreement Pursuant to a Co-Tutorial Thesis” végeztem, amely a Szegedi Tudományegyetem és a Lille-i Egyetem között jött létre. A kísérleteket Franciaországban (Ecole des Mines de Douai) valamint Magyarországon (MTA, Kémiai Kutatóközpont) végeztem felhasználva a két kutatóhelyen rendelkezésemre álló különböző kísérleti technikákat.

2. Kísérleti módszerek

A reakciókinetikai és fotokémiai kísérletekhez egymást kölcsönösen kiegészítő kísérleti technikákat alkalmaztam.

Relatív sebességek (relative rate, RR) módszerét használtam az (1) - (4) és (7) reakciók sebességi állandóinak meghatározásához. A RR módszer alkalmazása során egyszerre mértem a vizsgált reaktáns és a referencia molekula fogyásának sebességét, mely utóbbinak a sebességi állandója pontosan ismert. Ily módon sebességi állandó arányokat határoztam meg, amelyek abszolút értékekké alakíthatóak át az irodalomból vett referencia reakció sebességi állandójának felhasználásával. A kísérleteket atmoszféra nyomású levegőben egy ~250 literes Teflon-reaktorban és egy 10 literes Pyrex gömblombikban végeztem. A OH-gyököt a metilnitrit (CH_3ONO) fotooxidációjával állítottam elő. A reaktáns és a referencia molekula koncentrációjának fogyását gáz kromatográfiás analízissel (GC-FID) követtem.

Direkt, gyorsáramlásos (*discharge flow, DF*) kinetikai módszert használtam az (5) és (7) reakciók abszolút sebességi állandóinak meghatározására. A technika lehetővé teszi elemi reakciók tanulmányozását *ms*-os időskálán az atomok és szabad gyökök közvetlen mérésével. A kinetikai berendezés fő részei egy áramlásos reaktor, mely egy mozgatható injektorral van felszerelve. Az OH-gyököt az injektor belsejében állítottam elő, H atomot reagáltatva NO₂-dal; a H atomokat mikrohullámú kisülésen átvezetett H₂ molekulából kaptam. A reaktánsokat He-ban hígítva a reaktor tetején lévő oldalsó karon keresztül vezettem be. A reakcióidő a lineáris gázsebesség és az injektor vége, valamint a dektektáló blokk közötti távolságból adódik. Az OH-gyök koncentrációját a gyorsáramlásos reaktor alsó végén mértem a nagy érzékenységű és szelektívitású rezonancia fluoreszcencia (RF) módszert alkalmazva. A hidroxilgyök detektálására használt RF lámpa egy mikrohullámú üregben elhelyezett kvarc cső, amelyben vízgőz/argon elegy áramlott. A kísérleteket pszeudo-elsőrendű körülmények között hajtottam végre, vagyis a reaktánsok az OH-gyök koncentrációjához képest nagy feleslegben voltak jelen.

A 2,3PD abszorpciós spektrumát egy házilag készített egyutas UV/Vis spektrofotométerrel határoztam meg. A mért abszorbanciákból a Lambert-Beer törvény alkalmazásával számítottam az abszorpciós keresztmetszeteket, $\sigma_{2,3PD}(\lambda)$.

A 2,3PD fotolízis sebességi állandókat (fotolízis frekvenciák), $J_{2,3PD}$, a Teflon-reaktorban levegőben határoztam meg. A besugárzáshoz 254 és 312 nm hullámhosszúságon emittált fluoreszcens lámpákat használtam. A reakcióidő függvényében mért 2,3PD fogyásokat gázkromatográfiás analízissel mértem (GC-FID). A 2,3PD fotolízis frekvenciáit NO₂- és acetonektinometria alkalmazásával függetlenítettem a fotonfluxustól. Ily módon effektív kvantumhasznosítási tényezők, $\Phi_{2,3PD}^{eff}$, határozhatóak meg nem-monokromatikus fényforrásokra is.

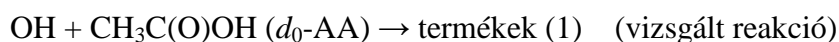
A 2,3PD kvantumhasznosítási tényezőjét, $\Phi_{2,3PD}$, impulzus lézer fotolízissel (PLP) is meghatároztam. A kísérleteket hengeres kvarc reaktorban (QR) végeztem, a besugárzó fényforrás XeF exciplex lézer $\lambda = 351$ nm hullámhosszúságú fénye volt. A reakció elegy a 2,3PD-on kívül GC belső standardot és levegőt tartalmazott. A koncentráció meghatározás rendszeres időközönként végrehajtott GC analízissel történt. A mintavételt mikrométeres gázfecskendővel végeztem. Mértem a lézer lövésszámot (a reakcióidőt), illetve az impulzusonkénti lézerenergiát. A fotobomlási kvantumhatásfokot a 2,3PD koncentráció csökkenéséből és az abszorbeált lézerenergiából számoltam.

A tézisfüzetben illetve a disszertációmban a hibahatárok alatt 1σ statisztikus bizonytalanságot értek, hacsak ezt külön nem jelölöm.

3. Eredmények

3.1. Ecetsav és deuterált izomereinek OH-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikája

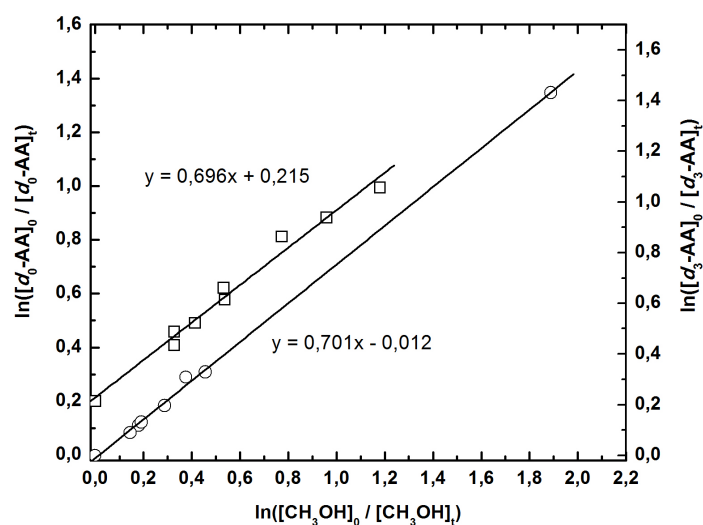
Az ecetsav (1) és deuterált izomereinek (2, 3, 4) OH-gyökkel való reakciójának sebességi állandóját a relatív sebességek módszerével határoztam meg. A kísérleteket a Teflon-reaktorban végeztem (RR-TR) levegőben, légköri nyomáson, $T = 300 \pm 2$ K hőmérsékleten. A relatív sebességek módszerével végzett kísérletekben sebességi állandó arányokat határoztam meg úgy, hogy a vizsgált molekula fogyásának sebességét viszonyítottam a referencia molekula fogyásának sebességéhez, amely jól ismert vagy független kinetika kísérletekből meghatározott. Az ecetsav OH-gyökkel való reakciójának esetében a következő reakciókat használtam:



Feltételezve, hogy sem a szubsztrát $d_0\text{-AA}$, sem a referens CH_3OH nem fogy más reakciókban, mint az (1) és a (22) reakció, illetve nem képződnek újra, az alábbi integrált egyenletet kaptam:

$$\ln\{[d_0\text{-AA}]_0 / [d_0\text{-AA}]_t\} = (k_1 / k_{22}) \times \ln\{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 / [\text{CH}_3\text{OH}]_t\} \quad (\text{E. 1})$$

ahol, $[d_0\text{-AA}]_0$, $[d_0\text{-AA}]_t$, $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$, és $[\text{CH}_3\text{OH}]_t$ a nulla illetve a t időpontban mért koncentrációkat jelenti. Az alábbi referens molekulákat használtam a többi ecetsav reakcióiban: $\text{OH} + d_1\text{-AA}$ (2): CD_3OD , $\text{OH} + d_3\text{-AA}$ (3): CH_3OH , $\text{OH} + d_4\text{-AA}$ (4): CD_3OD .



1 ábra: Relatív sebességek módszerével kapott tipikus egyenesek. Négyzet: d_0 -AA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), kör: d_3 -AA ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$). Az $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ adatok 0,2-del vannak eltolva a könnyebb értelmezhetőség miatt. A k_1 / k_{22} és k_3 / k_{22} sebességi állandó arányokat az egyenesek meredeksége adja meg.

A meghatározott sebességi állandó arányokat abszolút értékké számoltam át a referenciaként használt reakciók irodalomból jól ismert sebességi állandóinak felhasználásával. A következő eredményeket kaptam: $k_1(\text{OH} + d_0\text{-AA}) = (6,3 \pm 0,9)$, $k_2(\text{OH} + d_1\text{-AA}) = (1,5 \pm 0,3)$, $k_3(\text{OH} + d_3\text{-AA}) = (6,3 \pm 0,9)$ és $k_4(\text{OH} + d_4\text{-AA}) = (0,90 \pm 0,1)$, $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységben ($T = 300 \pm 2 \text{ K}$).

3.2. Etil-metil-keton OH-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikája

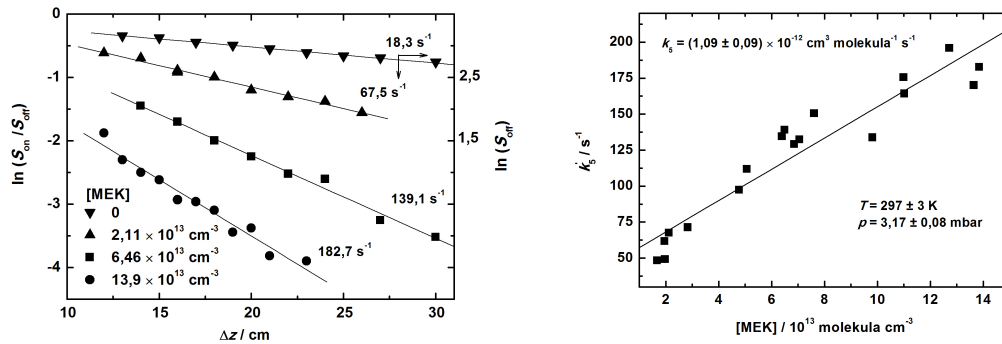
Az $\text{OH} + \text{MEK}$ (5) reakciót a direkt, DF-RF módszerrel ($T = 297 \pm 3 \text{ K}$, $p = 3,17 \pm 0,08 \text{ mbar He}$) tanulmányoztam. A kísérleteket pszeudo-elsőrendű körülmények között hajtottam végre, az az OH-gyök koncentrációjához képest nagy feleslegben lévő etil-metil-keton koncentráció mellett, $[\text{MEK}] \gg [\text{OH}]_0$. A nagy érzékenységu és szelektivitásu OH detektálásnak köszönhetően az (5) reakció a zavaró reakcióktól elszigetelten vizsgálható. A gyorsáramlásos (DF) technikában az áramlási viszonyok dugószerűek és a reakcióidő megadható a reakció távolság illetve a lineáris gázsebesség arányaként, $t = z / \bar{v}$. Ennek megfelelően a kísérleti megfigyeléseket a (2 - 4) egyenletekkel értékeltem ki:

$$-\ln(S_{\text{on}}^{\text{OH}} / S_{\text{off}}^{\text{OH}}) = k_5' (z / \bar{v}) \quad (\text{E. 2})$$

$$k_5' = k_5 [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3] + \text{konstans} \quad (\text{E. 3})$$

$$-\ln S_{\text{off}}^{\text{OH}} = k_w (z / \bar{v}) \quad (\text{E. 4})$$

Ahol, $S_{\text{on}}^{\text{OH}}$ és $S_{\text{off}}^{\text{OH}}$ az OH RF jelek amplitúdói MEK jelenlétében és távollétében, k_5' a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó. Az alkalmazott pszeudo-elsőrendű körülmények ellenére az OH-gyök heterogén fali fogyása volt megfigyelhető, a sebességi állandója, k_w , és megadható az E. 4. alapján, amikor MEK nem volt jelen.



2 ábra: A felhasznált DF-RF kinetikai ábrázolások a OH + MEK (5) reakció sebességi állandójának számításához. A bal oldalon tipikus fél-logaritmikus OH fogyásokat mutattam be (lásd E. 2). A jobb oldalon lévő pszeudo-elsőrendű ábrázolásban kapott egyenes meredeksége megadja a k_5 sebességi állandót (lásd E. 3).

A DF-RF kísérletek alapján az alábbi reakció sebességi állandót javaslom:

$$k_5 (297 \text{ K}) = (1.09 \pm 0.09) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Az OH + MEK reakciót, illetve a direkt DF módszerrel általam meghatározott sebességi állandót felhasználtam a relatív sebességek módszerével történő OH + 2,3PD (7) reakció tanulmányozásához (lásd lentebb).

3.3. A 2,3-pentándion reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata

A legrészletesebb vizsgálatokat a 2,3PD-nal kapcsolatban végeztem, amely molekula az α -dikarbonilok fontos családjához tartozik. OH-reakció sebességi állandókat (k_7), abszorpciós keresztmetszeteket ($\sigma_{2,3PD}$), fotolízis sebességi állandókat ($J_{2,3PD}$) és kvantumhasznosítási tényezőket ($\Phi_{2,3PD}$) határoztam meg.

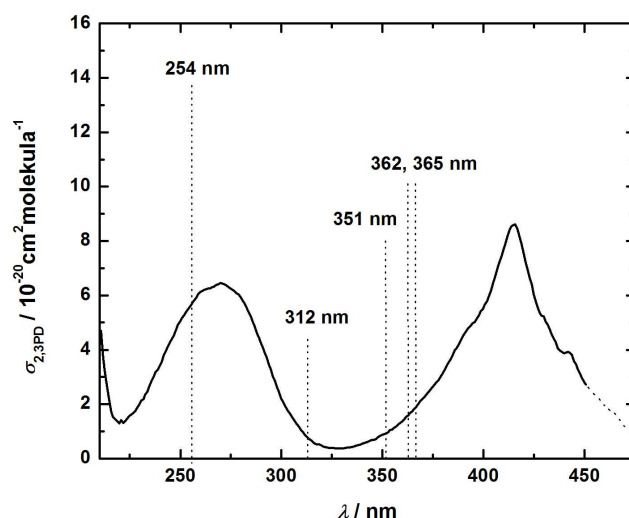
OH reakciókinetika. Direkt (DF-RF) és relatív (RR) kísérleti technikákat használtam az OH + 2,3 PD (7) reakció sebességi állandójának meghatározásához.

A DF-RF kísérleteket $T = 300 \pm 3$ K hőmérsékleten és $p = 2,49 \pm 0,03$ mbar nyomáson (He) hajtottam végre. A kísérleteket a szokásos pszeudo-elsőrendű körülmények között végeztem és a 3.2 fejezetben bemutatott séma alapján értékeltem ki. Az OH-gyök fogyása a reaktor falán valamivel jelentősebb volt, mint a szokásos DF kísérletekben, de ennek ellenére a pszeudo-elsőrendű ábrázolások egyeneseket szolgáltatottak. A DF-RF kísérletekből a következő sebességi állandó értéket kaptam: $k_7(300 \text{ K}) = (2,25 \pm 0,12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A RR kísérleteket, mind Teflon-reaktorban (RR-TR), mind Pyrex reaktorban (RR-PR) tanulmányoztam $T = 300 \pm 2$ K, és $T = 302 \pm 4$ K hőmérsékleteken, légköri nyomású szintetikus levegőben. A 2,3PD kicsit fotolizálódik azokon a hullámhosszakon, amelyet az OH-gyök előállításához használtam (362 és 365 nm). A fotolízis jelentőségét külön meghatároztam OH gyökforrás, az az metilnitrit jelenléte nélkül végzett kísérletekben és ezt figyelembe véve korrigáltam az (E. 1). Egyenletet. Az alábbi referencia reakciókat használtam: : RR-TR, OH + MEK (5) and OH + C₂H₅OH (24); RR-PR, OH + MEK (5). Az RR ábrázolások hasonlóak az 1. ábrán bemutatottakhoz, egyeneseket kaptam, amelyek meredeksége a vizsgált és a referencia reakció sebességi állandóinak viszonyát adta meg. A k sebességi állandó arányokat abszolút értékké alakítottam az irodalomból vett kinetikai adatok felhasználásával. A következő értékeket kaptam: $k_7 = (1,95 \pm 0,17)$, $(2,50 \pm 0,23)$ (RR-TR) és $(2,06 \pm 0,17)$ (RR-PR) $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységben. A jó egyezés megalapozza az eredmények megbízhatóságát, amelyeket különböző kísérleti technikák felhasználásával kaptam. A 2,3PD OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi állandójára általam ajánlott nem súlyozott átlagolt érték:

$$k_7(300 \text{ K}) = (2,19 \pm 0,22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A 2,3PD fotokémiai vizsgálata. Első lépésként a 2,3PD abszorpciós spektrumát határoztam meg: a hullámhossztól függő abszorpciós keresztmetszeteket, $\sigma_{2,3PD}(\lambda)$, egy házilag készített gáz spektrofotométerrel mért abszorbanciákból és a Beer-Lambert törvény alkalmazásával kaptam meg:



3 ábra: A 2,3PD gáz fázisú abszorpciós spektruma. Az ábrán bejelöltem azokat a hullámhosszakat is, ahol a fotokémiai és kinetikai kísérleteket végeztem.

A 2,3PD fotolízisének vizsgálatát impulzus lézer fotolízissel (PLP-QR) $\lambda = 351$ nm hullámhosszon kvarc hengeres küvettában, illetve Teflon-reaktorban (SP-TR) $\lambda = 254$ és 312 nm hullámhosszakon emittáló fluoreszcens lámpákat használva végeztem.

A PLP-QR kísérletekben levegőben határoztam meg a $\Phi_{2,3PD}(351 \text{ nm})$ kvantumhasznosítási tényezőt $T = 300 \pm 2$ K hőmérsékleten és $p = 1000$ mbar nyomáson. A 2,3PD koncentrációját gázkromatográfiás analízissel mértem a fotolízis kezdete előtt, $[2,3PD]_0$, és n lézerlövés után, $[2,3PD]_n$. A kvantumhasznosítási tényezőt az E. 5 egyenletet felhasználva kaptam meg:

$$\ln([2,3PD]_n / [2,3PD]_0) = - C \times \Phi_{2,3PD}(351 \text{ nm}) \times (n \times E) \quad (\text{Eq. 5})$$

ahol E a lövésenkénti lézer energia, C egy állandó, mely ismert paratémeterket foglal magába úgy mint, az optikai úthossz, $\sigma_{2,3PD}(\lambda)$, stb. Az $\ln([2,3PD]_n / [2,3PD]_0)$ függvényt $n \times E$ függvényében ábrázolva egyenest kaptam, melynek meredeksége (E. 5) adta meg a kvantumhasznosítási tényezőt, $\Phi_{2,3PD}(351 \text{ nm}) = 0.11 \pm 0.01$.

A ST-TR fotolízis kísérletekben fluoreszcens fénycsöveket használtam és fotolízis sebességi állandókat (“fotolízis frekvenciákat”) határoztam meg. Gázkromatográfiás mérésekkel követtem a 2,3PD koncentrációját, ami exponenciálisan csökkent és ezek szolgáltatták a fotolízis sebességi állandókat, $J_{2,3PD}(254\text{ nm}) = 4,60 \pm 0,09$, illetve $J_{2,3PD}(312\text{ nm}) = 1,40 \pm 0,03$, 10^{-5} s^{-1} egységben. NO_2 és acetonektinometriát használva normáltam a fotolízis sebességi állandókat a különböző foton fluxusokra. Az aktinometriával megadott fotolízis frekvenciákra normált $J_{2,3PD}$ értékeket használtam fel az “integrált” vagy “effektív” kvantumhasznosítási tényező, $\Phi_{2,3PD}^{\text{eff}}$, meghatározásához, figyelembe véve a fluoreszcens fénycsövek emissziós spektrumát.

1 táblázat. A 2,3PD molekula kvantumhasznosítási tényezőinek összefoglalása

$\Phi_{2,3PD}^{\text{eff}}(254\text{ nm})^a$	$\Phi_{2,3PD}^{\text{eff}}(312\text{ nm})^b$	$\Phi_{2,3PD}(351\text{ nm})$
$0,29 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$

^a Acetonektinometria. ^b NO_2 aktinometria.

3.4. A glikolaldehid fotokémiai vizsgálata

A kísérleteket a Teflon-reaktorban végeztem levegőben, $T = 300 \pm 2\text{ K}$ hőmérsékleten és légköri nyomáson 312 nm-en emittáló fluoreszcens fénycsöveket használva a besugárzáshoz.

A glikolaldehid (GA), fogyását a reakcióidő függvényében HPLC-vel követtem. Az időben exponenciális viselkedést figyeltem meg, a kapott fotolízis sebességi állandó $J_{GA}(300\text{K}) = (1,48 \pm 0,05) \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Formaldehidet és metanolt azonsítottam, mint elsődleges fotolízis termékeket, de hozamuk (Γ_{HCHO} és $\Gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}$) csak nagy bizonytalansággal adható meg $\Gamma_{\text{HCHO}} = 10,4 - 26,7\%$ és $\Gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,8 - 8,7\%$.

4. Tézisek

1. Az etil-metil-keon (MEK) OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi állandóját meghatároztam a direkt, kisnyomású gyorsáramlásos (DF) technikával, az OH-gyököt rezonancia fluoreszcencia (RF) módszerrel detektáltam. A meghatározott sebességi állandó: $k_5(297\text{ K}) = (1,09 \pm 0,09) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1]. Ez az első sebességi állandó meghatározás a termikus DF-RF módszerrel, a korábbi kísérletekben fotolitikus technikákat alkalmaztak. A kapott k_5 érték nagyon jól egyezik az irodalmi ajánlásokkal, így az egyik legjobban ismert kinetikai paraméter.

2. Relatív sebességek módszerével végeztem kísérleteket a Teflon-reaktorban és határoztam meg sebességi állandókat az alábbi reakciókra: OH + CH₃C(O)OH (*d*₀-AA) (1), OH + CH₃C(O)OD (*d*₁-AA) (2), OH + CD₃C(O)OH (*d*₃-AA) (3), és OH + CD₃C(O)OD (*d*₄-AA) (4) [2]. A k_1 , k_3 , és k_4 sebességi állandók jól egyeznek a legtöbb irodalmi adattal. Az általam meghatározott $k_2(\text{OH} + \text{d}_1\text{-AA}) = (1,5 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ érték az első kinetikai eredmény a (2) reakcióra. A sebességi állandók jellegzetes különbségeket mutatnak a molekulában lévő D-szubsztituens helyétől függően: $k_1 \approx k_3 \gg k_4$ és $k_2 \geq k_4$ ($T = 300\text{ K}$). Az eredmények jelentős deutérium izotóp effektust mutatnak, és igazolják, hogy a savas H atom lehasítása a kedvezményezett az ecetsav OH-gyökkel való reakciójában. Ez ellentmond annak, hogy a O–H kötésnek nagyobb a disszociációs energiája a (H₂)C–H kötéshez képest. A munkámban meghatározott kinetikai eredményekből a $k_{\text{CD}_3} = 1,13 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket ajánlom az OH-reakciók sebességi állandójának becslésére.

3. Elsőként határoztam meg az OH + CH₃C(O)C(O)CH₂CH₃ (2,3PD) (7) reakció sebességi állandóját. Direkt és relatív kinetikai méréseket végeztem. A két kutatóintézetben összesen 4 különböző típusú kísérletet végeztem széles nyomástartományban ~ 2 mbar és ~ 1000 mbar között. A RR és DF kinetikai kísérletek egymással jól egyező sebességi állandó értéket szolgáltatottak. Az ajánlott érték: $k_7(300\text{ K}) = (2,19 \pm 0,22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A meghatározott k_7 sebességi állandó fokozott reaktivitásra utal. A viszonylag nagy sebességi állandó a 2,3PD molekula egyik karbonil csoportjához képest β-helyzetben lévő CH₂ csoportnak tulajdonítható. A vicinális karbonil csoportok aktiváló hatásának figyelembe vételére $F(-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})-) = 1,55$ értéket javaslom az OH-reakciók sebességi állandójának csoportadditivitással történő becslésére [4].

4. Meghatároztam a 2,3PD gáz fázisú abszorpciós spektrumát, mely kiterjed a látható tartományba is. Két széles abszorpciós sávval jellemezhető és hasonlít a kisebb homológ α -diketonnak, a 2,3-butándionnak (biacetil) a spektrumára[4].

5. Impulzus lézer fotolízist (PLP, 351 nm) és stationer fotolízist (SP, 254, 312 nm) alkalmaztam a 2,3-pentándion kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározására ($\Phi_{2,3PD}$). Meglepően nagy értékeket kaptam, melyek csak kissé egyeznek meg egymással [4]. A $\sim 310 - 360$ nm hullámhossz tartományban a $\Phi_{2,3PD} \approx 0,3$ értéket javaslom. Mind a három hullámhossz elegendően nagy energiával rendelkezik C-C kötéshasadáson keresztül lejátszódó fotodisszociációs folyamatok iniciálásához. Az acil-gyök képződését termékanalízissel igazoltam. A 2,3PD fotokémiai vizsgalatáról az irodalomban korábban még nem számoltak be.

6. Az általam meghatározott fotokémiai és sebességi állandó paraméterek lehetővé teszik a vizsgált molekulák troposzférikus élettartamának becslését. Az OH-reakciókra vonatkozóan a következő légköri élettartamokat becsültem meg: $\tau_{OH}(\text{ecetsav}) = 18$ nap, $\tau_{OH}(\text{MEK}) = 11$ nap, és $\tau_{OH}(2,3PD) = 5.3$ nap. Bár a pontos érték még mindig eléggé bizonytalan, a 2,3PD molekula légköri lebomlására fotolízist javaslom. A troposzférikus élettartama rövid, $\tau_{\text{fot}}(2,3PD) < 1$ óra [4].

5. Tudományos közlemények jegyzéke

Közlemények

1. Direct kinetic study of the reaction of OH radicals with methyl-ethyl-ketone
E. Szabó, G. L. Zügner, I. Szilágyi, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta
React. Kinet. Catal. Letters, 95, 365-371, (2008); if.: 0.610.
2. Kinetics of the OH-radical initiated reactions of acetic acid and its deuterated isomers
E. Szabó, J. Tarmoul, A. Tomas, C. Fittschen, S. Dóbbé, P. Coddeville
React. Kinet. Catal. Letters, 96, 299–309, (2009); if.: 0.587.
3. OH yields for $C_2H_5CO + O_2$ at low pressure: experiment and theory
G. L. Zügner, I. Szilágyi, J. Zádor, E. Szabó, S. Dóbbé, X. Song, B. Wang
Chem. Phys. Letters, 495, 179–181 (2010); if.: 2.291.
4. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reactions with OH radicals
E. Szabó, M. Djehiche, M. Riva, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzyński, A. Tomas, S. Dóbbé
J. Phys. Chem. A, 115, 9160-9168, (2011); if.: 2.899.
5. Direct kinetic study of the OH-radical initiated oxidation of pivalaldehyde, $(CH_3)_3CC(O)H$, in the gas phase
E. Szabó, G. L. Zügner, M. Farkas, I. Szilágyi, S. Dóbbé
Oxidation Communications, (submitted: 09. 05. 2011); if.: 0.240.

Impakt faktor összege: **6.627**

Előadások és poszterek

1. Degradation of acetic acid in an atmospheric simulation chamber, Szabó Emese, “*Modern Techniques in Atmospheric Physics and Chemistry*” meeting, Szeged, Hungary, 2-4 May 2007. (oral presentation)
2. Oxydation de l’acide acétique et de ses isotopes deutérés par le radical OH, Emese Szabó, A. Tomas, P. Coddeville, C. Fittschen, S. Dóbbé, *Journée des doctorants de PC2A*, Lille, France, 11 January 2008. (oral presentation)
3. Photolyse du benzène à 254 nm en chambre de simulation atmosphérique, Szabó Emese, *Conférence annuelle de Cinétique et de Photochimie*, Strasbourg, France, 9-10 June 2008. (oral presentation)
4. Oxigéntartalmú molekulák légköri lebomlásának vizsgálata szmog-kamrában, Szabó Emese, *XII. Doktori Kémiai Iskola*, Gyöngyöspata, Hungary, 20-21 April 2009. (oral presentation)

5. Az ecetsav és a 2,3-pentándion légkörkémiái kinetikájának és fotokémiájának vizsgálata szmog-kamra kísérletekkel, Szabó Emese, *MTA Reakciókinetikai és fotokémiái munkabizottsági ülése*, Balatonalmádi, Hungary, 23-24 April 2009. (oral presentation)
6. A 2,3-pentándion reakciókinetikai és fotokémiái vizsgálata szmog-kamra kísérletekkel és direkt kísérleti módszerekkel, Szabó Emese, *MTA Kutatóközponti Tudományos Napok*, Budapest, Hungary, 24-26 November 2009. (oral presentation)
7. OH reaction rate constant and photolysis quantum yield for 2,3-pentanedione, Szabó Emese, *Hungarian-Polish research group meeting*, Wroclaw, Poland, 5-9 December 2009. (oral presentation)
8. A γ -valerolakton és a hidroxilgyök gázfázisú elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Farkas Mária, Zügner Gábor László, Szabó Emese, Zsibrita Dóra, Dóbbé Sándor, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiái Munkabizottság ülése*, Gyöngyöstarján, 2010. október 28-29, (oral presentation)
9. Oxydation de l'acide acétique et de ses isotopes deutérés par le radical OH dans une chambre de simulation atmosphérique, E. Szabó, J. Tarmoul, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville, S. Dóbbé, *Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air*, Villeneuve d'Ascq, France, 7-8 February 2008. (poster)
10. Benzene photolysis at 254 nm in an atmospheric simulation chamber, E. Szabó, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville, *Marie-Curie EST Joint meeting*, Lille, France, June 2008. (poster)
11. Benzene photolysis at 254 nm: quantum yield and reaction products, E. Szabó, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville, R. Nádasdi, S. Dóbbé, *20th International Symposium on Gas Kinetics*, Manchester, England, 20-25 July 2008. (poster)
12. Photolysis quantum yield and OH reaction rate constant for methyl-ethyl-ketone, R. Nádasdi, G. L. Zügner, I. Szilágyi, S. Dóbbé, E. Szabó, A. Tomas and C. Fittschen, *20th International Symposium on Gas Kinetics*, Manchester, England, 20-25 July 2008. (poster)
13. Direct and relative rate kinetic study of the reaction of OH radicals with ethyl-fluoride, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, and S. Dóbbé, *Doktoráns Konferencia*, BME, Budapest, Hungary, 4 February 2010. (poster)
14. Direct and Relative-Rate Kinetic Study of the Reaction $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$, G. L. Zügner, M. Farkas, E. Szabó, D. Zsibrita, and S. Dóbbé, *21th International Symposium on Gas Kinetics*, Leuven, Belgium, 18-23 July 2010. (poster)
15. Kinetic and Photochemical Study on the Atmospheric Fate of 2,3-Pentanedione, E. Szabó, D. Sarzynski, A. Tomas, P. Coddeville, C. Fittschen, and S. Dóbbé, *21th International Symposium on Gas Kinetics*, Leuven, Belgium, 18-23 July 2010. (poster)
16. Kinetic Studies of Second Generation Biofuels, M. Farkas, E. Szabó, G. L. Zügner, D. Zsibrita, and S. Dóbbé, *33rd International Symposium on Combustion*, Beijing, China, 1-6 August 2010. (poster)